



پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی آلی

عنوان:

مطالعه واکنش بنزوئیل آزیدها با بنزوئیل ایزوتیوسیاناتها در حلال استونیتریل

استاد راهنما:

دکتر رضا حیدری

استاد مشاور:

دکتر حمیدرضا شاطریان

تحقیق و نگارش:

احمد علی محمدی

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

مهر ۱۳۸۹

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان **مطالعه واکنش بنزوئیل آزید ها با بنزوئیل ایزوتیوسیاناتها در حلال استونیتریل** قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی توسط دانشجو **احمدعلی محمدی** با راهنمایی استاد پایان نامه **دکتر رضا حیدری** تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

احمدعلی محمدی

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۸۹/۶/۳۱ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	رضا حیدری	
استاد مشاور:	حمیدرضا شاطریان	
داور ۱:	ملک طاهر مقصودلو	
داور ۲:	حمیده سراوانی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	علیرضا نوروزی	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب احمد علی محمدی تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: احمد علی محمدی

امضاء

تقدیم به:

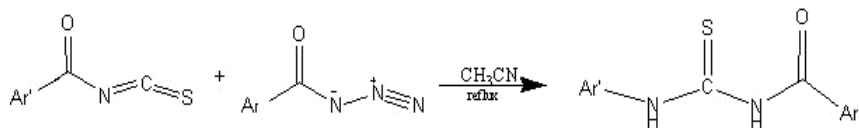
ویرایش این صفحه برعهده نویسنده است. این صفحه می تواند حذف شود.

سپاسگزاری

این صفحه شامل تقدیر و تشکر نویسنده از تمامی کسانی است که به نوعی در تدوین پایان نامه نقش داشته اند.

چکیده:

امروزه ، ترکیبات آسیل تیواوره بدلیل داشتن فعالیتهای بیولوژیکی و استفاده در علف کشها ، قارچ کشها ، حشره کشها و خاصیت ضد توموری از اهمیت ویژه ای برخوردار میباشند. در این تحقیق واکنش مشتقات بنزوئیل آزیدها با مشتقاتی از بنزوئیل ایزوتیوسیاناتها در حلال استونیتریل مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان میدهد که محصول تولید شده مشتق آسیل تیواوره میباشد.



کلمات کلیدی: آسیل تیواوره - بنزوئیل آزید - بنزوئیل ایزوتیوسیانات

فهرست مطالب

۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ آزیدها
۲	۲-۱ برخی روش های تهیه آزیدها
۲	۱-۲-۱ تهیه آسیل آزیدها از اسید کربوکسیلیک با استفاده از تری فسژن
۳	۳-۲-۱ سنتز آسیل آزید از کربوکسیلیک اسید با استفاده از سیانوریک کلراید
۴	۴-۲-۱ تهیه آسیل آزید با استفاده از اسید کربوکسیلیک در حضور تری کلرو استونیتریل
۴	۵-۲-۱ تهیه آسیل آزید های چند عاملی
۵	۶-۲-۱ آزیددار کردن رادیکالی آلدهیدها
۶	۷-۲-۱ تبدیل آریل آلدهیدها به آسیل آزید با استفاده از دی استوکسی یدو بنزن و سدیم آازید:
۷	۸-۲-۱ تهیه ۲-آزیدو الکل
۷	۹-۲-۱ تهیه β -آزیدو آمین
۸	۱۰-۲-۱ تهیه وینیل آسیل آزید
۹	۳-۱ نوآرایی کورتیوس
۹	۱-۳-۱ مکانیزم نوآرایی کورتیوس
۱۱	۴-۱ برخی واکنش های آزیدها
۱۱	۱-۴-۱ حلقه زایی [۳+۲] آزیدها با اینآمیدها
۱۱	۲-۴-۱ تهیه کرباموئیل بنزوتری آزول
۱۳	۳-۴-۱ واکنش استودینگر
۱۳	۴-۴-۱ مکانیزم واکنش استودینگر
۱۴	۵-۴-۱ واکنش مستقیم اسید کربوکسیلیک ها و آزیدها:

۱۵	۵-۱ ایزوتیوسیانات ها
۱۵	۶-۱ برخی روش های تهیه ایزو تیو سیانات ها
۱۵	۱-۶-۱- تهیه ایزو تیو سیانات ها بدون باز شدن حلقه
۱۶	۲-۶-۱- تهیه ایزو تیو سیانات ها با باز شدن حلقه
۱۶	۳-۶-۱- تهیه ایزو تیو سیانات ها به وسیله تجزیه تیو اوره ها
۱۶	۴-۶-۱- تهیه ایزو تیو سیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتینگ
۱۷	۵-۶-۱- تبدیل گوگرد به ایزو تیو سیانات ها با استفاده از فسفر
۱۷	۶-۶-۱- برخی روشهای دیگر سنتز ایزو تیوسیانات ها
۱۹	۷-۱ واکنش های ایزو تیو سیانات ها
۱۹	۱-۷-۱ نوآرایی ایزو تیو سیانات ها
۲۰	۲-۷-۱ واکنش های افزایشی حلقه دار شدن با گروه آمین یا آمید
۲۰	۱-۲-۷-۱ واکنش با آمینو اسید ها و آمینو اسید نیتریل ها
۲۰	۲-۲-۷-۱ واکنش با آمینو کتون ها و اکسیم ها
۲۱	۳-۲-۷-۱ واکنش با هیدرازین ها و هیدرازید ها
۲۲	۴-۲-۷-۱ تراکم حلقه ای با گروه آمیدی
۲۳	۶-۲-۷-۱ تراکم حلقه زایی با آمینو هالو پیریدین ها
۲۳	۳-۷-۱ تشکیل تیو کربامات ها
۲۴	۴-۷-۱ تراکم با کربوکسیلیک اسید ها
۲۴	۱-۴-۷-۱ واکنش با مونو کربوکسیلیک اسید ها
۲۴	۲-۴-۷-۱ واکنش با N -آسیل آمینو اسید ها
۲۵	۵-۷-۱ سنتز های شامل اسید های کربنی و ایلید ها

۲۵	۱-۷-۵ واکنش با باز های کربنی
۲۵	۱-۷-۵ تراکم با ایلید ها
۲۶	۱-۷-۶ واکنش با پیوند فعال $C=C$
۲۶	۱-۷-۶ واکنش با انامین ها
۲۶	۱-۷-۶ واکنش با حلقه های هترو سیکلی
۲۶	۱-۷-۷ حلقه زایی
۲۷	۱-۷-۷ حلقه زایی [۲+۲]
۲۷	۱-۷-۷ حلقه افزایشی [۳+۲]
۲۷	۱-۷-۷ حلقه افزایشی [۴+۱] و [۴+۲]
۲۸	۱-۷-۸ واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیانات با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات
۲۹	۱-۸ کاربرد ایزو تیو سیانات ها
۳۰	فصل دوم: بخش تجربی
۳۱	۱-۲ دستگاه ها و مواد شیمیایی
۳۱	۲-۲ روش کار عمومی
۳۳	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۳۴	۱-۳ بحث و نتیجه گیری
۳۷	۲-۳ ساختار ۱- (۲-متیل بنزوئیل) -۳- (۴- نیتروفنیل) تیواوره
۳۸	۳-۳ ساختار ۱- (۴- کلروبنزوئیل) -۳- (۴- نیتروفنیل) تیواوره
۳۹	۴-۳ ساختار ۱- (۴- متیل بنزوئیل) -۳- (۴- نیتروفنیل) تیواوره
۴۰	۵-۳ ساختار ۱- (۳ نیتروبنزوئیل) -۳- (۴- نیتروفنیل) تیواوره
۴۱	۶-۳ ساختار ۱- (۴- بروموبنزویل) -۳- (۴- نیتروفنیل) تیواوره

۴۲	۷-۳ ساختار ۱-بنزوییل ۳-(۴-کلرو فنیل) تیواورہ
۴۳	۸-۳ ساختار ۱-بنزوییل ۳-(۴-متوکسی فنیل) تیواورہ
۴۴	۹-۳ ساختار ۱-بنزوییل ۳-(۳-نیٹروفنیل) تیواورہ
۴۵	۱۰-۳ ساختار ۱-بنزوییل ۳ فنیل تیواورہ
۴۶	مراجع
۱۰۵	پیوست

فهرست جدول

۳۲

جدول (۱-۲) نتایج آزمایشگاهی

فهرست شکل ها

۲	شکل ۱-۱ واکنش مستقیم سدیم آزید و اسید کلرید
۳	شکل ۲-۱ تهیه آسیل آزیدها از اسید کربوکسیلیک با استفاده از تری فسژن
۳	شکل ۳-۱ سنتز آسیل آزید از کربوکسیلیک اسید با استفاده از سیانوریک کلرید
۴	شکل ۴-۱ تهیه آسیل آزید با استفاده از اسید کربوکسیلیک در حضور تری کلرو استونیتریل
۴	شکل ۵-۱ تهیه آسیل آزید های چند عاملی
۴	شکل ۶-۱ چند نمونه از آسیل آزید های چند عاملی
۵	شکل ۷-۱ آزیددار کردن رادیکالی آلدهیدها
۵	شکل ۸-۱ مکانیزم آزیددار کردن رادیکالی آلدهیدها
۶	شکل ۹-۱ تبدیل آریل آلدهیدها به آسیل آزید
۶	شکل ۱۰-۱ تهیه عامل آزید از طریق مکانیزم رادیکالی
۷	شکل ۱۱-۱ مکانیزم تبدیل آریل آلدهیدها به آسیل آزید
۷	شکل ۱۲-۱ تهیه ۲-آزیدو الکل
۷	شکل ۱۳-۱ تهیه β -آزیدو آمین
۸	شکل ۱۴-۱ تهیه وینیل آسیل آزید
۸	شکل ۱۵-۱ تهیه وینیل آزید
۹	شکل ۱۶-۱ نوآرایی کورتیوس
۹	شکل ۱۷-۱ تهیه آزید
۹	شکل ۱۸-۱ تهیه ایزوسیانات
۱۰	شکل ۱۹-۱ واکنش ایزوسیانات با آب
۱۱	شکل ۲۰-۱ حلقه زایی [۳+۲] آزیدها با اینآمیدها انتهایی

۱۱	شکل ۲۱-۱ حلقه زاپی [۳+۲] آزیدها با اینآمیدها داخلی
۱۲	شکل ۲۲-۱ تهیه کرباموئیل بنزوتری آزول
۱۳	شکل ۲۳-۱ واکنش استودینگر
۱۳	شکل ۲۴-۱ مکانیزم واکنش استودینگر
۱۴	شکل ۲۵-۱ واکنش مستقیم اسید کربوکسیلیک ها و آزیدها
۱۴	شکل ۲۶-۱ مکانیزم واکنش اسید کربوکسیلیک ها و آزیدها
۱۵	شکل ۲۷-۱ تهیه ایزو تیو سیانات ها بدون باز شدن حلقه
۱۶	شکل ۲۸-۱ تهیه ایزو تیو سیانات ها با باز شدن حلقه
۱۶	شکل ۲۹-۱ تهیه ایزو تیو سیانات ها به وسیله تجزیه تیو اوره ها
۱۶	شکل ۳۰-۱ تهیه ایزو تیو سیانات ها با استفاده از واکنش آزا ویتینگ
۱۷	شکل ۳۱-۱ تبدیل ترکیبات گوگردار به ایزو تیو سیانات ها با استفاده از فسفر
۱۷	شکل ۳۲-۱ تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله واکنش بین آمین ها و تیو کربامات ها
۱۸	شکل ۳۳-۱ تهیه ایزوتیوسیانات ها به وسیله واکنش بین آلکل ها و NaSCN
۱۸	شکل ۳۴-۱ سولفور دار کردن تری فنیل فسفین و تری آلکیل فسفیت با استفاده از ۳-آمینو-۱و۲و۴ دی تiazول-۵-تیون
۱۹	شکل ۳۵-۱ نوآرایی ایزو تیو سیانات ها
۲۰	شکل ۳۶-۱ مکانیزم نوآرایی ایزو تیو سیانات ها
۲۰	شکل ۳۷-۱ واکنش ایزوتیوسیاناتها با آمینو اسیدها
۲۱	شکل ۳۸-۱ واکنش ایزوتیوسیاناتها با آمینو کتون ها
۲۱	شکل ۳۹-۱ واکنش α -آمینو سیکلو هگزانول اکسیم ها با ایزو تیو سیانات ها
۲۱	شکل ۴۰-۱ تراکم هیدرازین ها با ایزو تیو سیانات ها

۲۲	شکل ۴۱-۱ واکنش هیدرازید ها با ایزو تیو سیانات ها
۲۲	شکل ۴۲-۱ تراکم حلقه ای با گروه تیوآمیدی
۲۳	شکل ۴۳-۱ تراکم حلقه با ۳و۱ - ، ۴و۱ - آمینو بی نوکلئو فیل ها
۲۳	شکل ۴۴-۱ تراکم حلقه زایی با آمینو هالو پیریدین ها
۲۳	شکل ۴۵-۱ تشکیل تیو کر بامات ها
۲۴	شکل ۴۶-۱ واکنش با کربوکسیلیک اسید ها
۲۴	شکل ۴۷-۱ واکنش با N- آسیل آمینو اسید ها
۲۶	شکل ۴۸-۱ تراکم آریل ایزو تیو سیانات ها با آنیون دی کتون
۲۵	شکل ۴۹-۱ تراکم با ایلید ها
۲۵	شکل ۵۰-۱ واکنش با انامین ها
۲۶	شکل ۵۱-۱ واکنش با حلقه های هترو سیکلی
۲۷	شکل ۵۲-۱ حلقه زایی [۲+۲]
۲۷	شکل ۵۳-۱ حلقه افزایی [۳+۲]
۲۸	شکل ۵۴-۱ حلقه افزایی [۴+۱] و [۴+۲]
۲۸	شکل ۵۵-۱ واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیانات با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات
۲۹	شکل ۵۶-۱ مکانیزم واکنش بنزوئیل ایزوتیوسیانات با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات
۳۲	شکل ۱-۲ طرح کلی واکنش
۳۴	شکل ۱-۳ واکنش بنزوئیل کلرید با سدیم آزید
۳۴	شکل ۲-۳ دو فرم رزونانسی آنیون تیوسیانات
۳۴	شکل ۳-۳ واکنش بنزوئیل کلرید با آمونیوم تیوسیانات
۳۵	شکل ۴-۳ مکانیزم نوآرایی کورتیوس

۳۶	شکل ۳-۵ مکانیزم پیشنهادی واکنش سنتز مشتقات بنزوییل تیواوره
۳۷	شکل ۳-۶-۱ (۲-متیل بنزوییل) ۳- (۴- نیترو فنیل) تیواوره
۳۸	شکل ۳-۷-۱ (۴- کلرو بنزوییل) ۳- (۴- نیترو فنیل) تیواوره
۳۹	شکل ۳-۸-۱ (۴- متیل بنزوییل) ۳- (۴- نیترو فنیل) تیواوره
۴۰	شکل ۳-۹-۱ (۳ نیترو بنزوییل) ۳- (۴- نیترو فنیل) تیواوره
۴۱	شکل ۳-۱۰-۱ (۴- بروموبنزوییل) ۳- (۴- نیترو فنیل) تیواوره
۴۲	شکل ۳-۱۱-۱ بنزوییل ۳- (۴- کلرو فنیل) تیواوره
۴۳	شکل ۳-۱۲-۱ بنزوییل ۳- (۴- متوکسی فنیل) تیواوره
۴۴	شکل ۳-۱۳-۱ بنزوییل ۳- (۳- نیترو فنیل) تیواوره
۴۵	شکل ۳-۱۴-۱ بنزوییل ۳- فنیل تیواوره

فصل اول

مقدمه

۱-۱ آزیدها:

آزیدها ترکیباتی هستند که کاربردهای فراوان صنعتی و بیولوژیکی دارند و استفاده گسترده ای در شیمی آلی به عنوان یک عامل واکنش پذیر فعال دارند.

مشتقات آزید در صنایع لاستیک سازی، اتصال عرضی پلیمرها، رنگ، چسب، تایرها، حباب پلاستیکها، مواد دارویی، حشره کشها و آفت کشها استفاده می شود. بسیاری از ترکیبات آزید فعالیت موتاژنیک نشان می دهند. به همین دلیل شیمی آزیدها توجه بسیاری از شیمیدانها را به خود جلب کرده است و بسیاری از این ترکیبات نقش مهمی در شیمی آلی ایفا می کنند. نوآرایی آسیل آزیدها، نوآرایی کورتیوس نامیده می شود که تحت نوآرایی حرارتی براحتی به ایزوسیانات تبدیل می شوند. شیمیدانهای معدنی از آزیدهای آلی برای تهیه کمپلکس های نیترو استفاده می کنند. آسیل آزیدها حد واسطه های سنتزی با ارزشی هستند، آنها برای تهیه آمیدها و ترکیبات هتروسیکل مناسبند. [۱]

۱-۲ برخی روش های تهیه آزیدها

آسیل آزیدها معمولا از واکنش سدیم آزید با اسید کلریدها تهیه می شوند. (شکل ۱-۱) [۲-۵].



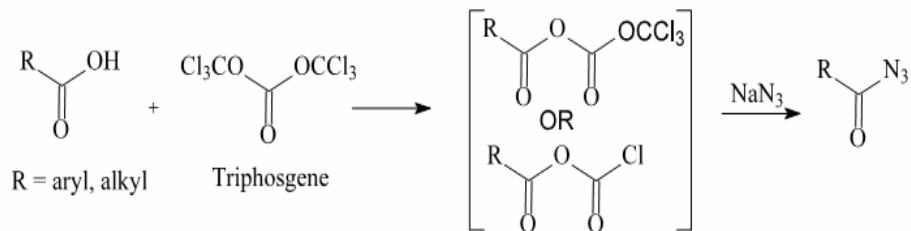
R = alkyl or aryl

(شکل ۱-۱) واکنش مستقیم سدیم آزید و اسید کلرید

۱-۲-۱ تهیه آسیل آزیدها از اسید کربوکسیلیک با استفاده از تری فسژن

تری فسژن (بیس(تری کلرو متیل)کربنات) بطور گسترده برای سنتز ترکیبات آلی بکار گرفته می شود. این ترکیب سفید بلوری، با صافه تر و امن تر نسبت به همنوع گازی خود فسژن است. در این تحقیق از تری فسژن به عنوان عامل فعال کننده اسید برای تهیه آسیل آزیدهای مختلف از کربوکسیلیک اسید و سدیم آزید تحت شرایط ملایم استفاده می شود. تری فسژن با اسید کربوکسیلیک واکنش می دهد و اسید کلرید مورد نظر ایجاد می شود [۶]. آریل و همچنین آلکیل کربوکسیلیک اسیدها در واکنش با تری فسژن در حضور سدیم آزید و

تری اتیل آمین تحت شرایط ملایم به آسیل آزید مورد نظر با بازده بالا تبدیل می شوند (شکل ۲-۱).



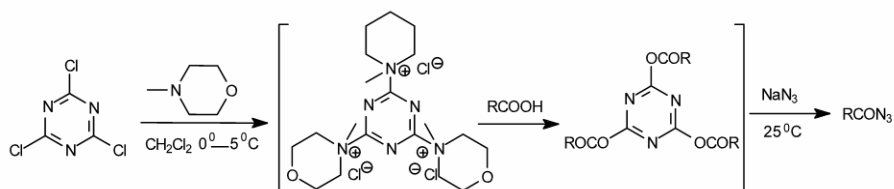
(شکل ۲-۱) تهیه آسیل آزیدها از اسید کربوکسیلیک با استفاده از تری فسژن

این روش بسیار ملایم و کارآمد است و هر اسیدی بدون نوآرایی کورتیوس که منجر به تولید ایزوسیانات می شود می تواند به آسانی به آسیل آزید مربوط به خود تبدیل شود. اضافه کردن تری اتیل آمین ضروری می باشد زیرا هیچ آسیل آزیدی در غیاب تری اتیل آمین تولید نشده است .

۳-۲-۱ سنتز آسیل آزید از کربوکسیلیک اسید با استفاده از سیانوریک کلرید

در طول چند سال اخیر استفاده از سیانوریک کلرید در سنتز ترکیبات آلی رشد قابل توجهی داشته است اسید کربوکسیلیک را می توان با استفاده از سیانوریک کلرید فعال کرد و سپس با سدیم بورو هیدرید به الکل مربوطه احیا کرد. در این جا از سیانوریک کلرید برای تبدیل مستقیم اسید کربوکسیلیک به آسیل آزید استفاده شده است. آریل ، هتروآریل ، آلکیل آریل و آلکیل کربوکسیلیک اسیدهای در واکنش با سیانوریک کلرید در حضور سدیم آزید و N-متیل مورفلین تحت شرایط ملایم به آسیل آزید مربوطه با راندمان بالا تبدیل می شود (شکل ۳-۱) . باید توجه داشته باشیم که سیانوریک کلرید ترکیبی بی خطر و ارزان قیمت می باشد.

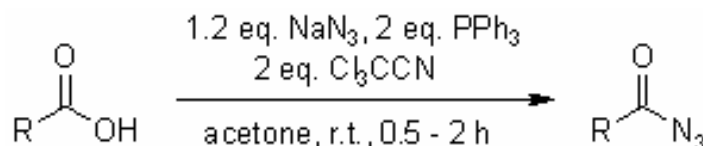
در این متد تبدیل اسید کربوکسیلیک به آسیل آزید بدون نوآرایی کورتیوس انجام می شود. [۷]



(شکل ۳-۱) سنتز آسیل آزید از کربوکسیلیک اسید با استفاده از سیانوریک کلرید

۴-۲-۱ تهیه آسیل آزید با استفاده از اسید کربوکسیلیک در حضور تری کلرو استونیتریل

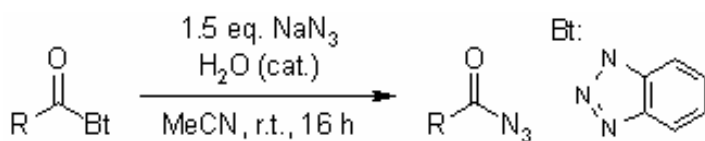
تبدیل اسید کربوکسیلیک های مختلف به آسیل آزید مربوطه با راندمان بالا و در حضور تری کلرو استونیتریل و دمای محیط انجام می شود. تحت این شرایط محصول بدون انجام نوآرایی کورتیوس بدست می آید (شکل ۴-۱). [۸]



(شکل ۴-۱) تهیه آسیل آزید با استفاده از اسید کربوکسیلیک در حضور تری کلرو استونیتریل

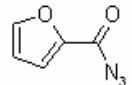
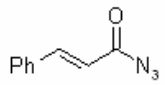
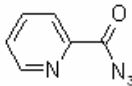
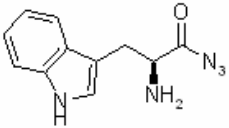
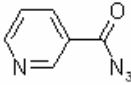
۵-۲-۱ تهیه آسیل آزید های چند عاملی:

یک روش عمومی برای سنتز آسیل آزید ها استفاده از N-آسیل بنزو تری آزول مربوطه که منجر به تولید آسیل آزید با راندمان بالا می شود، است (شکل ۵-۱). [۹]



(شکل ۵-۱) تهیه آسیل آزید های چند عاملی

چند نمونه از آسیل آزید های چند عاملی تهیه شده (شکل ۶-۱):

product	yield (% , isol.)	product	yield (% , isol.)
	75		72
	80		83
	78		

(شکل ۶-۱) چند نمونه از آسیل آزید های چند عاملی